

“煎炸食品品质调控及关键风险因子”特约专栏文章之五

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.01.005

李徐, 张晖, 金青哲, 等. 氧化甘油三酯指标在煎炸油品质评价中的应用[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(1): 39-44.

LI X, ZHANG H, JIN Q Z, et al. Application of the index of oxidized triglyceride in quality evaluation of frying oil[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(1): 39-44.

氧化甘油三酯指标在煎炸油品质评价中的应用

李 徐, 张 晖, 金青哲, 赵晨伟, 金 俊, 吴港城✉, 王兴国

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 研究煎炸过程油脂各极性组分的变化规律, 并从法定废弃点处极性物质组成及指标间相关性两个角度, 评价各极性组分指标用于表征油脂煎炸废弃的可行性。煎炸过程, 油脂劣变生成的总极性组分(TPC)随煎炸时间的延长而累积。在油脂法定废弃点处, 当 TPC 为 27% 时, 煎炸油脂含 11.2% 的氧化甘油三酯多聚物+氧化甘油三酯二聚物(oxTGO+oxTGD), 与各国标准规定的 TPC 和 oxTGO+oxTGD 比例是接近的。当 TPC 为 27% 时, 煎炸油脂的氧化甘油三酯单体(oxTGM)含量为 3.5%, 煎炸过程 oxTGM 含量变化呈上下波动而无明显规律。Pearson 相关性分析表明, 煎炸过程油脂 oxTGM 与 TPC 无显著相关($P>0.05$), 表明应用 TPC 评价煎炸油品质时, 实际未能同时覆盖对 oxTGM 的有效控制。因此须用 TPC 和 oxTGM 两项指标方可评价油脂煎炸过程的劣变。考虑到 oxTGM 的潜在毒性最强, oxTGM 值作为表征高温煎炸油脂氧化劣变的废弃指标有一定实际意义。

关键词: 煎炸油; 总极性组分; 煎炸过程; 法定废弃点; 氧化甘油三酯聚合物; 氧化甘油三酯; 相关性分析

中图分类号: TS225 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)01-0039-06

网络首发时间: 2022-01-07 15:42:22

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20220107.1302.006.html>

Application of the Index of Oxidized Triglyceride in Quality Evaluation of Frying Oil

LI Xu, ZHANG Hui, JIN Qing-zhe, ZHAO Cheng-wei, JIN Jun, WU Gang-cheng✉, WANG Xing-guo

(School of food science and technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Study the change rule of Total Polar Compounds (TPC) of fried oil and evaluate the feasibility of using new indices to characterize the quality of frying oil from the perspectives of the polar compound composition at the regulated discarding point and the correlation between indicators. During the frying process, the TPC generated by oil deterioration will accumulate with the extension of the frying time. At the regulated discarding point, when the TPC is 27%, the frying oil contains 11.2% of oxTGO+oxTGD, which is close to the ratio of TPC and oxTGO+oxTGD stipulated by national standards. When TPC is 27%, the content

收稿日期: 2021-11-09

基金项目: 国家食品科学与技术一流学科计划项目(JUFSTR20180202)

Supported by: National First-Class Discipline Program of Food Science and Technology (No.JUFSTR20180202)

作者简介: 李徐, 男, 1992 年出生, 博士, 研究方向为脂质化学。E-mail: lixuwuxi@163.com.

通讯作者: 吴港城, 男, 1987 年出生, 博士, 副教授, 研究方向为油脂加工与营养安全。E-mail: gangcheng.wu@jiangnan.edu.cn.

of oxTGM in frying fat is 3.5%, and the content of oxTGM fluctuated up and down during frying. Pearson correlation analysis showed that there was no significant correlation between oxTGM and TPC with $P>0.05$, indicating that the application of TPC to evaluate the quality of frying oil actually failed to cover the effective control of oxTGM at the same time. Therefore, two indicators of TPC and oxTGM can be used to evaluate the deterioration of the fat frying process. Considering the potential toxicity of oxTGM is the strongest, the oxTGM value has a certain practical significance as a waste index to characterize the oxidation deterioration of high-temperature frying fat.

Key words: frying oil; total polar compounds; frying process; regulated discarding point; oxidized triglyceride polymer; oxidized triglyceride monomer; correlation analysis

煎炸既是菜肴烹饪技术, 又是工业化的现代食品加工方式。煎炸过程既实现食物内部的熟化, 又在食物表面形成金黄色脆皮, 并赋予诱人风味。无论高端餐饮, 还是百姓家常, 或是街边小摊和休闲零食, 处处可见煎炸食品的身影。由于煎炸过程中热油渗入食物, 随后食物被消费者摄入体内, 所以各国规定通过控制油脂的劣变程度, 以保证煎炸食品安全^[1]。我国国家标准 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》规定, 对于煎炸过程的食用植物油, 其酸价不得高于 5 mg KOH/g, 总极性组分 (Total Polar Compounds, TPC) 含量不得高于 27%。

由于分析技术的进步, 总极性组分可依据分子量差异分离, 获得极性物质组成指标^[2]。依据我国地方标准 DB34/T 1997—2013《食用油中氧化甘油三酯 (OX-TG) 及其聚合物 (TGP) 的测定 高效空间排阻色谱法》、国际标准 ISO 16931—2009《动物和植物的脂肪和油 用高效粒度排除色谱法 (HPSEC) 测定聚合三脂酰甘油》和 AOCS Cd 22-91 的规定, 应用高效体积排阻色谱 (High Performance Size Exclusion Chromatography, HPSEC) 依据相对分子量差异可将 TPC 分为氧化甘油三酯多聚物 (oxidized Triglyceride Oligomer, oxTGO)、氧化甘油三酯二聚物 (oxidized Triglyceride Dimer, oxTGD)、氧化甘油三酯单体 (oxidized Triglyceride Monomer, oxTGM)、甘油二酯 (Diglyceride, DG) 和游离脂肪酸 (Free Fatty Acid, FFA) 共 5 类, 称为极性物质组成 (Polar compound composition)。总极性组分及其五类物质, 其含量符合 $TPC=oxTGO+oxTGD+oxTGM+DG+FFA$ 的公式。

各国关于极性组分的煎炸油废弃点的规定, 可归纳为三类: 第 1 类为“只规定总极性组分 (TPC) 的限量值”, 如葡萄牙、法国、意大利、西班牙、中国等; 第 2 类为“只规定氧化甘油三酯聚合物 (oxTGO+oxTGD) 的限量值”, 如荷兰要求聚合物含量不得高于 16%; 第 3 类为“同时规定 TPC 和 oxTGO+oxTGD 的限量值”, 如德国、南非、比利时、捷克等^[3-5]。从化学角度而言, oxTGO+oxTGD 属于油脂 TPC 的一部分。此时问题在于, 标准既限定 TPC 又限定 oxTGO+oxTGD, 两个同类指标是否重复多余, 只规定其中一项是否足够。

此外, TPC 值常用于衡量油脂的劣变程度, 很多国家都将其作为判定煎炸油废弃的主要指标。然而, 由于各极性组分含量及其潜在毒性存在差异, 总极性组分含量并不一定反映煎炸油的实际品质^[6]。oxTGM 被科学界认为是极性物质中最具潜在风险的指标, 那么在餐饮煎炸实践中, 有关 TPC 或 oxTGO+oxTGD 的标准限定, 是否能够同时覆盖对 oxTGM 的监管, 也是有关食品安全的实际科学问题。

因此, 本文首先研究煎炸过程油脂各极性组分的变化规律, 然后从法定废弃点处极性物质组成及指标间相关性两个角度, 评价各极性组分指标用于表征油脂煎炸废弃的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

一级大豆油, 不含添加的抗氧化剂, 理化指标符合相应产品国家标准; 上海嘉里粮油有限公司; 煎炸食物: 薯条 (长宽高 8.0×0.5×0.5 cm, 水

含量 65.61%，油含量 3.99%），鸡块（长宽高 5.0×4.0×1.0 cm，水含量 56.80%，油含量 13.51%），鱼排（长宽高 8.0×6.0×1.0 cm，水含量 70.49%，油含量 8.25%），均在-18℃条件储藏备用：分别来自哈尔滨麦肯食品有限公司、安徽嘉吉动物蛋白有限公司、上海味岛食品有限公司；所有试剂：上海国药化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Frymaster 高温煎炸锅：美国马尼托瓦餐饮设备有限公司；食用油极性组分分离系统：天津博纳艾杰尔有限公司；2695 型高效液相色谱（2414 型示差折光检测器）：美国沃特世仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 煎炸实验设置

煎炸条件：薯条的煎炸温度 168.3℃，12 h/d，12 kg/d，0.2 kg/批，60 批/d，3.0 min/批；鸡块的煎炸温度 182.2℃，12 h/d，17.28 kg/d，0.48 kg/批，36 批/d，3.5 min/批；鱼块煎炸温度 182.2℃，12 h/d，7.2 kg/d，0.3 kg/批，24 批/d，3.0 min/批。每种食物每天的煎炸总量，等同于麦当劳快餐门店的每日平均消耗量，数据源于麦当劳（中国）有限公司。所有煎炸系列都是从锅中加入 10 L 的新鲜油脂开始，每隔 6 h 进行过滤操作，每次过滤后补充新油至原始刻度线。煎炸实验持续 12 h/d，取样后冷却 12 h 到下一个循环开始。实验终点为 TPC 快速检测结果（Testo 270，德国德图公司）达 30%。

过滤方式：每隔 6 h 过滤一次，滤油粉为商用的合成硅酸镁产品（Magnesol D-SOL，美国达拉斯集团有限公司）。该材料是一种白色、无定形、无水无味的合成硅酸镁粉末。每次加入 385 g 滤油粉，通过滤油纸滤去固体杂质，煎炸锅内置真空泵，高温加压过滤。

1.3.2 实验分析方法

总极性组分含量的检测，按照国家标准 GB 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分的测定》的硅胶柱层析方法执行。

极性物质组成的检测，依据安徽省地方标准 DB34/T 1997—2013《食用油中氧化甘油三酯及其聚合物的测定 高效空间排阻色谱法》或国际标准 IUPAC 2.508 执行，满足公式 $oxTGO+oxTGD+$

$oxTGM+DG+FFA+NonPC=100\text{ g}/100\text{g}$ 。

1.4 数据分析

应用 Origin 8.0 软件（北安普敦，美国 OriginLab 有限公司）进行公式拟合和图片绘制。需特别说明的是，拟合目的在于根据变化趋势计算法定废弃点 TPC 24%、TPC 25% 和 TPC 27% 处的极性物质组成。一种情况为所有数据点都能完美拟合，则直接计算；另一种情况为整体拟合效果不佳，则逐个删除距 TPC24%、25% 和 27% 较远的点再次拟合，尤其当有取样点正好处于计算的目标点，拟合所得曲线能恰好穿过这些点则最佳。应用 SPSS 20.0 软件（芝加哥，美国 IBM 有限公司）进行双因素方差分析，以 $P<0.05$ 评估数据显著性。

2 结果与分析

2.1 煎炸过程油脂极性物质组成的变化规律

煎炸所得大豆油的 TPC 含量随煎炸时间的变化情况如图 1 所示，列出煎炸薯条、鸡块和鱼排的大豆油中 TPC 含量随煎炸时间的变化情况。尽管三种食物的煎炸条件不一致，但宏观上其 TPC 含量的整体变化趋势以及餐饮条件下的各情况劣变优先级值得关注。

从整体变化趋势而言，三种情况的油脂 TPC 含量显然都随煎炸时间的延长而增加，增加速率为先快后慢，尤其当 TPC 含量高于 20% 后速率降低更加明显。一方面，如 Liberty 等^[7]所述，油脂 TPC 含量的增加导致其粘度的显著提高，使得煎炸过程中更多的油脂被食物吸收，油脂消耗增加则新油添加得更多，于是更显著的稀释效应导致 TPC 增速的降低。假设一种极端情况，若每次煎炸过程使得锅内 90% 的油被食物吸收掉，那么不得不每次添加 90% 的新油，于是 TPC 值反而有可能出现降低的情况，因此新油的添加量或添加比例是极其关键的影响因素，尤其在工厂连续煎炸流水线中更为显著^[8]。另一方面从化学反应理论分析，非极性组分为反应底物而极性物质为反应产物，产物浓度的增加抑制了化学反应的向右推进，因此导致其生成反应速率的降低^[9]。具体分析数据，从劣变优先级而言，从快到慢依次为鱼排>鸡块>薯条，这与在多数餐饮门店的运营数据是一致的。如 Vitrac 等^[10]所述，鱼排、鸡块等海

鲜禽肉类食品在煎炸过程中, 其内含动物油脂的反渗透使得煎炸油脂的劣变加剧, 而薯条所含的植物油脂影响并不显著。

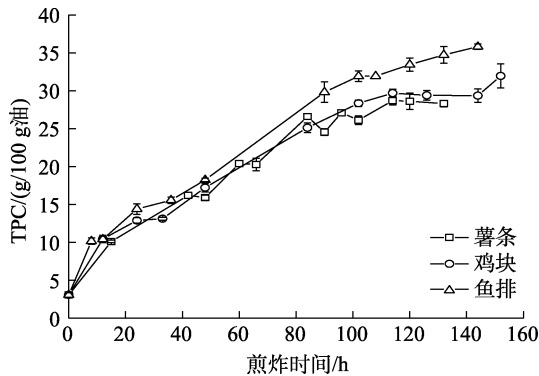


图 1 煎炸所得大豆油的 TPC 含量随煎炸时间的变化情况
Fig.1 TPC results of fried soybean oils plotted against the frying time

煎炸所得大豆油的各极性组分随 TPC 含量的变化情况如图 2 所示, 列出煎炸所得大豆油的各

极性组分随 TPC 含量的变化情况。NonPC 定义为 100-TPC, 其必然与 TPC 呈线性关系, 无需深入讨论, 重点关注其他五个组分。就整体变化趋势而言, oxTGO, oxTGD, DG 和 FFA 都与 TPC 含量显示正相关, 而 oxTGM 在三种煎炸设置下都呈现先增高后降低的趋势。从增加速率角度分析, oxTGD 的增长速率随 TPC 逐步降低, oxTGO 和 DG 的增长速率随 TPC 逐步提高, 而 FFA 的绝对含量波动明显且变化速率始终保持较低, 其含量一直未曾高于 3%。从劣变优先级而言, 按照由快到慢排序, 基于 oxTGO: 鱼排>鸡块>薯条, 基于 oxTGD: 薯条>鸡块>鱼排, 基于 oxTGM: 鱼排>薯条>鸡块, 基于 DG: 鸡块>薯条>鱼排, 而 FFA 变化曲线波动交织, 无明显先后顺序。综上所述可知, 在同等 TPC 含量条件下, 煎炸鱼排的油脂倾向生成聚合产物, 而煎炸薯条的油脂倾向生成降解产物。

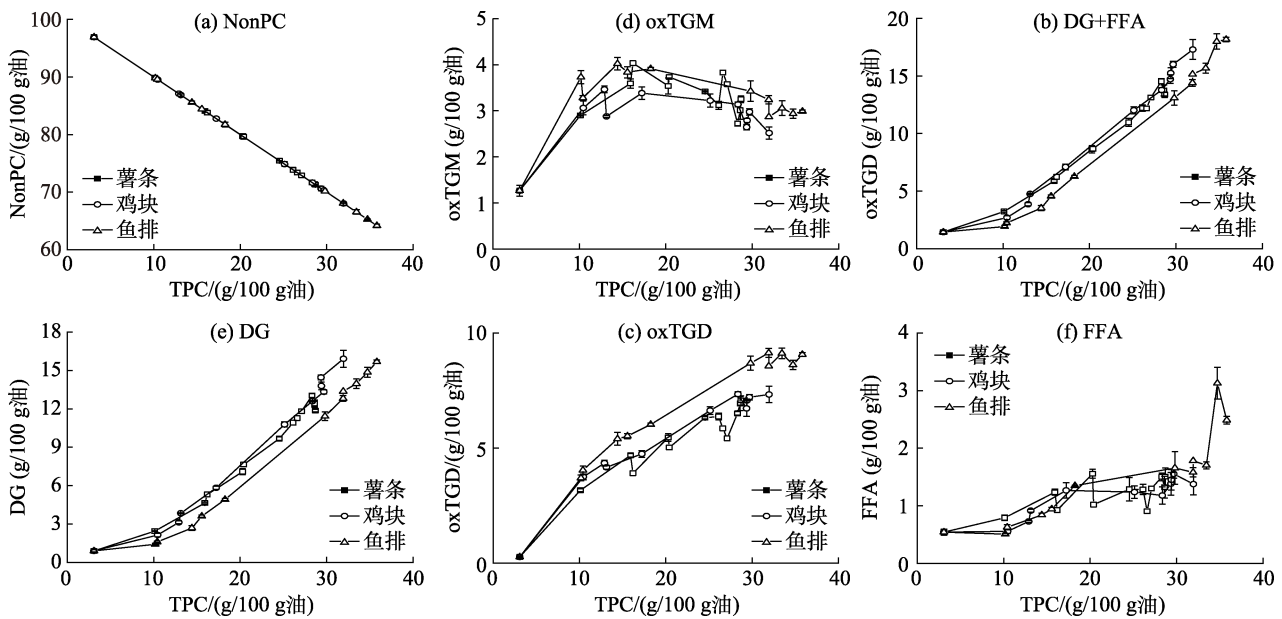


图 2 煎炸所得大豆油的各极性组分随 TPC 含量的变化情况
Fig.2 Separated polar compounds of fried oils plotted against the TPC value

2.2 法定废弃点处的油脂极性物质组成

本研究团队已经研究列出 TPC 24%、25% 和 27% 时煎炸油的极性物质组成^[11]。需要说明的是, 此处 TPC 24%、25% 和 27% 处的极性物质组成, 为根据拟合所得公式, 局部优化计算所得。所以这些数据并没有重复以及标准偏差, 因此也无法进行显著性检验, 但是其大致的含量范围是可以确定并值得参考的。

将此五类极性组分按照其含量由高到低排序。对于 TPC 24% 的煎炸油: DG > oxTGD > oxTGM > oxTGO > FFA; 对于 TPC 25% 的煎炸油: DG > oxTGD > oxTGM > oxTGO > FFA; 对于 TPC 27% 的煎炸油, DG > oxTGD > oxTGO > oxTGM > FFA。综合分析以上排序, 可得到类似的趋势如下: DG > oxTGD > oxTGM ≈ oxTGO > FFA。对于所有三个 TPC 水平, DG 组始终显示最高浓度, 达到 8.9%~

10.9%，而 FFA 组始终显示最低含量，浓度约为 1.2%~1.4%。更进一步，将特定物质组合为氧化甘油三酯聚合物 (oxTGO+oxTGD) 和氧化甘油三酯降解产物 (DG+FFA)，对于 3 个水平 TPC 均显示相似的排序： $(DG+FFA) \geq (oxTGO+oxTGD) > oxTGM$ 。因此，可以确定的是，在法定废弃点 TPC 24%、25% 和 27% 处，氧化降解产物含量始终不低于氧化聚合物。

2.3 极性物质指标之间的相关性分析

煎炸油所含 6 类物质的 Pearson 分析结果对比如表 1 所示，对煎炸油中 NonPC、oxTGO、oxTGD、oxTGM、DG 和 FFA 共计 6 类物质进行 Pearson 分析，阐述各极性组分之间的内部关联性。重点关注其中非显著相关的组分，结果表明，煎炸油中的 NonPC 和 oxTGM，oxTGO 和 oxTGM，oxTGD 和 oxTGM，DG 和 oxTGM，FFA 和 oxTGM 均未显示统计学上的显著相关 ($P>0.05$)。总体而言，Pearson 结果表明煎炸油中 oxTGM 含量与其他所有组分均不相关，显示煎炸过程中其含量的不稳定与不可预测性。极性组分中的 oxTGM 组分，

应作为重点关注对象。这与油脂直接高温加热的情况不同，其原因可能是煎炸食物所含的水分、蛋白、油脂微量成分等物质参与氧化过程，而 oxTGM 性质活跃易与其他物质结合，从而影响了 oxTGM 的连续生成^[12]。

如图 3 所示，分析 (oxTGO+oxTGD)、oxTGM 与 TPC 的关联性，评价指标用于判定油脂煎炸废弃的可行性。结果表明，氧化聚合物含量均与 TPC 呈线性关系，与此前所述的 Pearson 结果相一致。此外，在煎炸油中 oxTGM 随 TPC 呈无序变化 ($P>0.05$)。此数据表明，当标准规定仅对煎炸油脂的 TPC 进行限制时，油脂中所含的 oxTGM 并未在监控范围内，oxTGM 含量可为极大或极小的数值。因此，以 TPC 指标规定的法定废弃的煎炸油，实际未能覆盖对 oxTGM 物质的监管，而这一现象只有在餐饮实际煎炸样品而非加热油中才能发现。因此，须 TPC 和 oxTGM 两项指标方可评价油脂煎炸过程的劣变，考虑到 oxTGM 的潜在毒性最强，oxTGM 值作为表征高温煎炸油脂氧化劣变的废弃指标有一定实际意义。

表 1 煎炸油所含 6 类物质的 Pearson 分析结果对比 (n=34)

Table 1 Comparison of Pearson result of 6 polar compounds between fried oil (n=34)

	NonPC	oxTGO	oxTGD	oxTGM	DG	FFA
NonPC	1					
oxTGO	-0.980** ($P<0.001$)	1				
oxTGD	-0.934** ($P<0.001$)	0.883** ($P<0.001$)	1			
oxTGM	0.076 ($P=0.668$)	-0.098 ($P=0.580$)	0.070 ($P=0.692$)	1		
DG	-0.979** ($P<0.001$)	0.967** ($P<0.001$)	0.856** ($P<0.001$)	-0.223 ($P=0.204$)	1	
FFA	-0.801** ($P<0.001$)	0.742** ($P<0.001$)	0.787** ($P<0.001$)	-0.122 ($P=0.490$)	0.752** ($P<0.001$)	1

注：** P 值 0.01 水平 (双侧) 显著相关，不显著数值加粗显示。其中 NonPC 表示非极性组分，oxTGO 表示氧化甘油三酯多聚物，oxTGD 表示氧化甘油三酯二聚物，oxTGM 表示氧化甘油三酯单体，DG 表示甘油二酯，FFA 表示游离脂肪酸 (FFA)，各组分满足公式 $NonPC+oxTGO+oxTGD+DG+FFA=100\text{ g}/100\text{g}$ 。

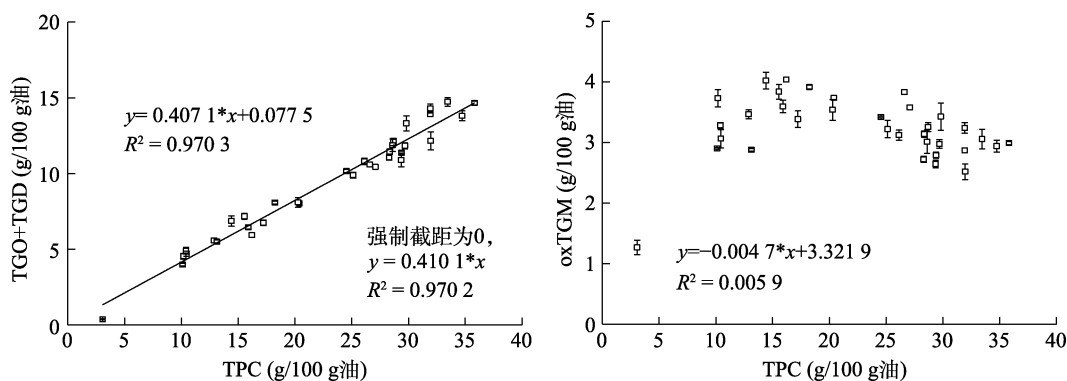


图 3 煎炸条件下油脂 oxTGO+oxTGD、oxTGM 与 TPC 的关联性

Fig.3 Relations among indices of oxTGO+oxTGD, oxTGM and TPC of fried oils

3 结论

经以上分析的实验数据表明,应用 TPC 评价煎炸油品质时,实际未能同时覆盖对 oxTGM 的有效控制,须用 TPC 和 oxTGM 两项指标方可评价油脂煎炸过程的劣变。考虑到 oxTGM 的潜在毒性最强,oxTGM 值作为表征高温煎炸油脂氧化劣变的废弃指标是有实际意义的。

参考文献:

- [1] NAYAK P K, DASH U M A, RAYAGURU K, et al. Physio-chemical changes during repeated frying of cooked oil: A Review [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2016, 40(3): 371-390.
- [2] OKE E K, IDIWU M A, SOBUKOLA O P, et al. Frying of food: a critical review[J]. *Journal of Culinary Science & Technology*, 2018, 16(2): 107-127.
- [3] 王莉蓉, 金青哲, 冯国霞, 等. 我国及欧美煎炸食用油法律法规与标准概述[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, (9): 3774-3779.
- [4] WANG L, JIN Q, FENG G, et al. Review of laws, regulations and standards of frying oil in China, European countries and America [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2015, (9): 3774-3779.
- [5] PAUL S, MITTAL G S, CHINNAN M S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep fat/oil food frying[J]. *Critical reviews in food science and nutrition*, 1997, 37(7): 635-662.
- [6] HOSSEINI H, GHORBANI M, MESHGINFAR N, et al. A review on frying: procedure, fat, deterioration progress and health hazards [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2016, 93(4): 445-466.
- [7] DAVID R O, GONZALEZ-MUNOZ M J, BENEDI J, et al. Thermally oxidized palm olein exposure increases triglyceride polymer levels in rat small intestine[J]. *European journal of lipid science and technology*, 2010, 112(9): 970-976.
- [8] LIBERTY J T, DEGHANNYA J, NGADI M O. Effective strategies for reduction of oil content in deep-fat fried foods: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 92: 172-183.
- [9] ROMERO A, CUSESTAC, SANCHEZ-MUNIZ F J. Does frequent replenishment with fresh monoenoic oils permit the frying of potatoes indefinitely[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1999, 47(3): 1168-1173.
- [10] ZHANG Q, SALEH A S M, CHEN J, et al. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review[J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2012, 165(6): 662-681.
- [11] VITRAC O, TRYSTRAM G, RAOULT-WACK A L. Deep-fat frying of food: Heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2000, 102(8-9): 529-538.
- [12] LI X, WU G, YANG F, et al. Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying[J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 12-17.
- [13] FELIX A A. Curbing thermo-oxidative degradation of frying oils: Current knowledge and challenges[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2015, 117(11): 1867-1881. 